

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59143272
PUBLICATION DATE : 16-08-84

APPLICATION DATE : 04-02-83
APPLICATION NUMBER : 58017745

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : KANBAYASHI MAKOTO;

INT.CL. : H01M 4/52

TITLE : MANUFACTURE OF ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain highly active nickel oxyhydroxide by causing nickel salt solution to act upon solution containing both cadmium and caustic alkali which contains an oxidizing agent.

CONSTITUTION: After 500ml of 12% sodium hypochlorite solution and 200ml of 2mol/l aqueous sodium hydroxide solution are mixed, the temperature of the mixture solution is adjusted to 60°C and aqueous cadmium nitrate solution (1mol/l, 100ml) of the same temperature is added while stirring. After that aqueous nickel nitrate solution (1mol/l, 900ml) is added while continuously stirring. The thus obtained mixture solution, after being aged for one hour while continuously stirring at 60°C, is filtered before the filtration product is washed with water, dried and crushed. After that, the crushed product is caused to pass through a sieve of 200 mesh, thereby obtaining highly active nickel oxyhydroxide (γ -NiOOH) powder used as an active material for an alkaline battery.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59—143272

⑥Int. Cl.³
 H 01 M 4/52

識別記号

厅内整理番号
 2117—5H

⑪公開 昭和59年(1984)8月16日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑩アルカリ電池用活物質の製造方法

⑪特 願 昭58—17745
 ⑫出 願 昭58(1983)2月4日
 ⑬發明者 神林誠

守口市京阪本通2丁目18番地三
 洋電機株式会社内

⑭出願人 三洋電機株式会社
 守口市京阪本通2丁目18番地
 ⑮代理 人 弁理士 佐野静夫

明細書

1. 発明の名称

アルカリ電池用活物質の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ電池に用いるニフケル活物質の製造方法において、酸化剤を含む苛性アルカリにカドミウムを共存させた浴液に、ニフケル塩浴液を作用させてアーニーN100Hを得ることを特徴とするアルカリ電池用活物質の製造方法。

(2) 前記カドミウムはカドミウム塩として、酸化剤を含む苛性アルカリ浴液に添加される特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池用活物質の製造方法。

(3) 前記カドミウムは、ニフケルとカドミウム浴液に対し3モル%以上である特許請求の範囲第1項または第2項記載のアルカリ電池用活物質の製造方法。

3. 発明の詳細を説明

(1) 産業上の利用分野

アルカリ電池の陽極に使用される活物質、特

アーニーN100Hの製造方法に関するものである。

(2) 従来技術

アルカリ電池、特に密閉型ニフケル・カドミウム電池のニフケル陽極としては、一般に焼結式極板が採用されている。これは放電率特性、サイクル特性、及び機械的強度などの諸特性が優れている理由によるものであるが、この製法には製造に長時間を要し、製造コストが高く、又工数が多いなどの問題点がある。これに対し、それらの欠点を改良するものとして、ベースト式極板の製法あるいはスポンジ状金属多孔体の孔内に活物質を充填する方式の製造が検討されている。しかし、これらについても活物質の導電性が悪く、十分な性能の極板とするためには導電剤を多量に添加しなければならない。また、製造直後の極板は活性が低く、第1回目の充放電では、水酸化ニフケルの充電効率が悪いため十分な容量が得られないなどの欠点がある。特に初期容量が低いことについては、陰極の充電効率との差が大きくなり、密閉型電池を作る場合に、陰極の充電効率を合わ

特開昭59-143272 (2)

せることなく、また製造が難しいという問題点があつた。

〔1〕発明の目的

本発明は、アルカリ電池用活性物質として活性の高いオキシ水酸化ニッケル (γ -NiOOH) を低成本で容易に製造し、化成工程を行なわざとも十分な初期容量を持つ極板を得ることを目的とする。

〔2〕発明の構成

本発明は、アルカリ電池用いるニッケル活性物質の製造方法において、酸化剤を含む苛性アルカリにカドミウムを共存させた溶液にニッケル塩溶液を作用させることにより、活性の高いオキシ水酸化ニッケルを製造するものである。

〔3〕実施例

本発明の実施例を以下に示し説明する。

実施例 1

1.2% 次亜塩素酸ナトリウム溶液 500 ml と 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 200 0 ml とを混合し、その液温を 60°C とし、同温度の硝酸カドミウム水溶液 (1 mol/l, 100

ml) を加えながら加え、さらに硝酸ニッケル水溶液 (1 = 0.8 / l, 900 ml) を搅拌を続けて加える。そして 60°C で搅拌を続ければ 1 時間めどりたが、60°C で水洗、乾燥し、粉碎して 200 ノフレックス粉を出す。

実施例 2

実施例 1 において、硝酸カドミウムと硝酸ニッケルのモル比を 3 対 97 とし、その他の条件は同一としたもの。

実施例 3

実施例 1 において、硝酸カドミウムと硝酸ニッケルのモル比を 1 対 99 とし、その他の条件は同一としたもの。

実施例 4

実施例 1 において、硝酸カドミウムと硝酸ニッケルのモル比を 1.5 対 85 とし、その他の条件は同一としたもの。

比較例 1

実施例 1 において、硝酸カドミウム溶液と硝酸ニッケル溶液を混合し、この混合溶液を次亜

塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液に添加して、その他の条件は同一としたもの。

比較例 2

実施例 1 において、硝酸カドミウムの添加を 0 とし、その他の条件は同一としたもの。

上記実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 によって得た活性物質の X 線回折分析の結果を、上述の順に第 1 図乃至第 6 図に示し、 γ -NiOOH と β -NiOOH のピークには矢印及び \times の記号を付した。これらの図面より、実施例 1 ~ 4 に明らかに γ -NiOOH のピークが認められた。しかし、カドミウムの添加量が 1 mol% である第 3 図では γ -NiOOH のピークは小さくなり、 β -NiOOH のピークが明らかに他の実施例に比較して大きくなっている。このようにカドミウムの添加量の増加に伴ない活性度は高まり、添加量が 1.5 mol% を越えると活性度の上昇はなくなる。また、比較例 1 ~ 2 では γ -NiOOH は全く認められず、 β -NiOOH であることを示している。

次に実施例 1 乃至 4、および比較例 1、2 で得られた活性質を用いて極板を作成し、性能の検定を行なった。尚、極板の製法及びその性能測定法は次の通りである。

・活性質粉末と水酸化コバルトの混合物（Co 含有率 5 %）を、テフロンディスパージョンを含浸したスポンジ状ニッケル基板（孔径 5.0 ~ 3.0 μ 、多孔度 9.5 %、厚さ 2.0 mm）に充填し、乾燥後 5.0 kg/m² で加圧圧縮して完全極板とした。

・大容量のカドミウム極板を対極として、水酸化カリウムを主成分とする電解液中で容量を測定した（カドミウム陰極は充電状態のものを使用した）。なお測定は次の時点で行なった。

測定①…電池構成後 1/10C で直ちに放電した時

測定②…測定①の後 1/10C で 1.5 時間充電後 1/10C で放電した時

測定③…測定②の後 1/10C で 1.5 時間充電後 4C で放電した時

れど放電性能を示している。体積効率については、カドミウムの添加量が 1.0 mol/l を越えるとわずかに低下したが、実質的にはほとんど問題にならない。

次に実施例 1 の活性質を水酸化ニッケルと混合して極板を作り、これを用いた密閉電池を作製した。この電池を組立て直後 1/10C で 1.5 時間充電し、その後その電池より陰極極板を取り出し、陰極極板の容量を測定した。この結果を第 2 表に示す。

第 2 表

r-NiOOH 添加量	始極容量	陰極容量	陰極容量 始極容量
0 (例)	5.40 (mAH)	1.200 (mAH)	2.2
1.0	5.70	1.080	1.9
2.0	6.00	9.60	1.6
3.0	6.20	9.30	1.5

r-NiOOH を添加しなかった陽極を用いたものは、陽極の充電効率が低いため酸素ガス発生

特開昭 59-143272 (3)

上記の測定による各種板の利用率、ハイレート放電による劣化率及び体積効率を第 1 表に示す。

第 1 表

	利用率 測定①	利用率 測定②	容積劣化率 測定③	体積効率 測定④ (mAH)
実施例 1	5.7 (例)	9.0 (例)	7.0 (例)	4.80
	5.1	8.7	7.0	4.90
	3.2	8.8	6.8	4.90
	6.0	9.0	6.9	4.70
	1.6	8.8	6.8	4.90
	8	8.7	6.8	4.90

表よりわかる様に電池構成直後の放電において実施例 1、2、4 の極板では 5.0 ~ 6.0 % の利用率を示し、r-NiOOH が存在しない比較例の極板と著しい差を示した。実施例 3 の極板については他の実施例に対してかなり劣っているが、比較例の極板と比べると 2 倍以上の利用率を示している。また、その後の充放電においても実施例の極板は、比較例の極板と同等またはそれ以上と優

がおくれ、陰極が極板絶対容量の 100 % 近くまで充電が進んでいることがわかる。電池はこの様な状態で使用されると、過充電時に水素ガスが発生しこの水素ガスは電池内で消費されないため、電池の内部ガス圧が高まる恐れがある。一方 r-NiOOH を添加した陽極を用いたもの、特に 2.0 ~ 3.0 % 添加した陽極を用いたものは、陽極の充電が適当な速度で進むため、陰極が 100 % 充電される前に酸素発生が起こり、容量比（陰極容量 / 陽極容量）も適正な値となっている。

尚、合成温度は 50 ~ 90 °C、塩濃度は 0.2 ~ 4 mol/l、アルカリ及び酸化剤は過剰量という条件で目的物は得られた。それ以外の条件でも目的物は得られるが、得られる粉体の物性及び作業性などから上記条件が適当と考えられる。またこの付加条件は本発明の内容を限定するものではない。

（イ）発明の効果

本発明により、製造装置に特殊なものを必要とせず、安価な材料を用いて、比較的均質で高活

性を活物質を得ることができ、この活物質を極板中に添加することによって、極板の充電効率を向上させ、極板形成後に化成することなく、ただちにセル内に組み込むことを可能とする効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第4図は本発明によって製造された活物質のX線回折図、第5図及び第6図は比較のため製造された活物質のX線回折図である。

出願人 三洋電機株式会社
代理人 弁理士 佐野 静夫

